

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-344924
 (43)Date of publication of application : 12.12.2000

(51)Int.Cl.

C08J 9/06
 C08F 10/02
 C08J 3/24
 C08K 5/14
 C08L 23/08

(21)Application number : 11-310592

(71)Applicant : MITSUI CHEMICALS INC

(22)Date of filing : 01.11.1999

(72)Inventor : SUEDA KIMINOBU
 YASAKA NAOTO
 YUU CHONGU-SUN
 YOON JEONG-SIK
 CHOI KYUNGU-MAN
 RII KUON-IKU

(30)Priority

Priority number : 10310603 Priority date : 30.10.1998 Priority country : JP

11085491 29.03.1999

JP

**(54) OLEFIN-BASED ELASTOMER CROSSLINKED FOAM AND ITS ELASTOMER COMPOSITION FOR
 CROSSLINKED FOAM**

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a foam having a high expansion ratio, causing no chapped skin by defoaming, having a soft touch, a low permanent compression set and excellent tear strength characteristics and heat resistance.

SOLUTION: This olefin-based elastomer cross-linked foam has 0.05-0.2 specific gravity, 8-15 times expansion ratio, 30-60% permanent compression set, 1.5-2.5 kg/cm² tear strength. The cross-linked foam is obtained by heat treating a composition comprising an ethylene/[α]-olefin copolymer having preferably 0.88-0.92 g/cm³ density and 0.1-10 g/10 minutes melt flow rate (ASTM D 1,238, 190° C, 2.16 kg load), an organic peroxide, a cross-linking auxiliary and a blowing agent.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the
 examiner's decision of rejection or application converted
 registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of
 rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of
 rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2000-344924
(P2000-344924A)

(43) 公開日 平成12年12月12日 (2000.12.12)

(51) Int.Cl.
C 08 J 9/06
C 08 F 10/02
C 08 J 3/24
C 08 K 5/14
C 08 L 23/08

識別記号
CES

F I
C 08 J 9/06
C 08 F 10/02
C 08 J 3/24
C 08 K 5/14
C 08 L 23/08

マーク-ト (参考)
4 F 0 7 0
4 F 0 7 4
4 J 0 0 2
4 J 1 0 0

審査請求 未請求 請求項の数12 OL (全 13 頁)

(21) 出願番号

特願平11-310592

(71) 出願人 000005887

三井化学株式会社

(22) 出願日

平成11年11月1日 (1999.11.1)

東京都千代田区霞が関三丁目2番5号

(31) 優先権主張番号

特願平10-310603

(72) 発明者 末田公宣

千葉県市原市千種海岸3番地 三井化学株式会社内

(32) 優先日

平成10年10月30日 (1998.10.30)

(72) 発明者 八坂直登

千葉県市原市千種海岸3番地 三井化学株式会社内

(33) 優先権主張国

日本 (JP)

(74) 代理人 100081994

弁理士 鈴木俊一郎 (外1名)

(31) 優先権主張番号

特願平11-85491

(32) 優先日

平成11年3月29日 (1999.3.29)

(33) 優先権主張国

日本 (JP)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 オレフィン系エラストマー架橋発泡体およびその架橋発泡体用エラストマー組成物

(57) 【要約】

【解決手段】 本発明のオレフィン系エラストマー架橋発泡体は、比重が0.05～0.2、発泡倍率が8～15倍、圧縮永久歪みが30～60%、引裂強度が1.5～2.5 kg/cmである。具体的には、特定の密度とMFRを有するエチレン・α-オレフィン共重合体、有機ペルオキシド、架橋助剤および発泡剤からなる組成物を、熱処理して得られる架橋発泡体である。本発明のオレフィン系エラストマー架橋発泡体用エラストマー組成物は、上記の組成物である。

【効果】 上記発泡体は、高発泡倍率で脱泡による肌荒れが無く、柔軟な感触で、しかも圧縮永久歪みが小さく、かつ引裂強度特性および耐熱性に優れている。

【特許請求の範囲】

【請求項1】比重が0.05～0.2であり、発泡倍率が8～15倍であり、圧縮永久歪みが30～60%であり、引裂強度が1.5～2.5kg/cmであることを特徴とするオレフィン系エラストマー架橋発泡体。

【請求項2】比重が0.1～0.2であり、圧縮永久歪みが20～60%であり、引裂強度が2.0～4.0kg/cmであることを特徴とするオレフィン系エラストマー架橋発泡体。

【請求項3】密度が0.88～0.92g/cm³であり、メルトフローレート(ASTM D 1238, 190°C, 2.16kg荷重)が0.1～10g/10分であるエチレン・α-オレフィン共重合体(A)、有機ペルオキシド(B)、架橋助剤(C)、および発泡剤(D)からなるオレフィン系エラストマー組成物を、熱処理して得られる架橋された発泡体であることを特徴とする請求項1または2に記載のオレフィン系エラストマー架橋発泡体。

【請求項4】前記エチレン・α-オレフィン共重合体(A)の、ゲルバーミエイションクロマトグラフィー(GPC)により求めた分子量分布(Mw/Mn)が2.3～4.0の範囲にあることを特徴とする請求項3に記載のオレフィン系エラストマー架橋発泡体。

【請求項5】前記エチレン・α-オレフィン共重合体(A)が、密度が0.88g/cm³以上0.90g/cm³未満であり、メルトフローレート(ASTM D 1238, 190°C, 2.16kg荷重)が0.1～50g/10分であるエチレン・α-オレフィン共重合体(A1)5～95重量部と、密度が0.90～0.93g/cm³であり、メルトフローレート(ASTM D 1238, 190°C, 2.16kg荷重)が0.1～50g/10分であるエチレン・α-オレフィン共重合体(A2)5～95重量部[成分(A1)および(A2)の合計量は100重量部とする]とからなり、かつ、

前記エチレン・α-オレフィン共重合体(A1)と(A2)とからなる混合物のメルトフローレート(ASTM D 1238, 190°C, 2.16kg荷重)が、0.5～10g/10分であることを特徴とする請求項3に記載のオレフィン系エラストマー架橋発泡体。

【請求項6】前記エチレン・α-オレフィン共重合体(A)が、密度が0.88g/cm³以上0.91g/cm³未満であり、メルトフローレート(ASTM D 1238, 190°C, 2.16kg荷重)が0.1～50g/10分であるエチレン・α-オレフィン共重合体(A3)5～95重量部と、密度が0.91～0.93g/cm³であり、メルトフローレート(ASTM D 1238, 190°C, 2.16kg荷重)が0.1～50g/10分であるエチレン・α-オレフィン共重合体(A4)5～95重量部[成分(A3)および

(A4)の合計量は100重量部とする]とからなり、かつ、

前記エチレン・α-オレフィン共重合体(A3)と(A4)とからなる混合物のメルトフローレート(ASTM D 1238, 190°C, 2.16kg荷重)が、0.5～10g/10分であることを特徴とする請求項3に記載のオレフィン系エラストマー架橋発泡体。

【請求項7】前記架橋助剤(C)と有機ペルオキシド(B)との重量比[(C)/(B)]が1/8～3/1であることを特徴とする請求項3に記載のオレフィン系エラストマー架橋発泡体。

【請求項8】密度が0.88～0.92g/cm³であり、メルトフローレート(ASTM D 1238, 190°C, 2.16kg荷重)が0.1～10g/10分であるエチレン・α-オレフィン共重合体(A)、有機ペルオキシド(B)、

架橋助剤(C)、および発泡剤(D)からなることを特徴とするオレフィン系エラストマー架橋発泡体用エラストマー組成物。

【請求項9】前記エチレン・α-オレフィン共重合体(A)の、ゲルバーミエイションクロマトグラフィー(GPC)により求めた分子量分布(Mw/Mn)が2.3～4.0の範囲にあることを特徴とする請求項8に記載のオレフィン系エラストマー架橋発泡体用エラストマー組成物。

【請求項10】密度が0.88～0.92g/cm³であり、メルトフローレート(ASTM D 1238, 190°C, 2.16kg荷重)が0.1～10g/10分であるエチレン・α-オレフィン共重合体(A)、

有機ペルオキシド(B)、架橋助剤(C)、および発泡剤(D)からなるエラストマー組成物であり、

前記エチレン・α-オレフィン共重合体(A)が、密度が0.88g/cm³以上0.90g/cm³未満であり、メルトフローレート(ASTM D 1238, 190°C, 2.16kg荷重)が0.1～50g/10分であるエチレン・α-オレフィン共重合体(A1)5～95重量部と、密度が0.90～0.93g/cm³であり、メルトフローレート(ASTM D 1238, 190°C, 2.16kg荷重)が0.1～50g/10分であるエチレン・α-オレフィン共重合体(A2)5～95重量部[成分(A1)および(A2)の合計量は100重量部とする]とからなり、かつ、

前記エチレン・α-オレフィン共重合体(A1)と(A2)とからなる混合物のメルトフローレート(ASTM D 1238, 190°C, 2.16kg荷重)が、0.5～10g/10分であることを特徴とするオレフィン系エラストマー架橋発泡体用エラストマー組成物。

【請求項11】密度が0.88～0.92g/cm³であり、メルトフローレート(ASTM D 1238, 190°C, 2.16

kg荷重) が 0. 1~10 g / 10 分であるエチレン・ α -オレフィン共重合体 (A)、有機ペルオキシド (B)、架橋助剤 (C)、および発泡剤 (D) からなるエラストマー組成物であり、前記エチレン・ α -オレフィン共重合体 (A) が、密度が 0. 88 g / cm³以上 0. 91 g / cm³未満であり、メルトフローレート (ASTM D 1238, 190°C, 2.16 kg 荷重) が 0. 1~50 g / 10 分であるエチレン・ α -オレフィン共重合体 (A3) 5~95 重量部と、密度が 0. 91~0. 93 g / cm³であり、メルトフローレート (ASTM D 1238, 190°C, 2.16 kg 荷重) が 0. 1~50 g / 10 分であるエチレン・ α -オレフィン共重合体 (A4) 5~95 重量部 [成分 (A3) および (A4) の合計量は 100 重量部とする] とからなり、かつ、前記エチレン・ α -オレフィン共重合体 (A3) と (A4) とからなる混合物のメルトフローレート (ASTM D 1 238, 190°C, 2.16 kg 荷重) が、0. 5~10 g / 10 分であることを特徴とするオレフィン系エラストマー架橋発泡体用エラストマー組成物。

【請求項 12】前記架橋助剤 (C) と有機ペルオキシド (B)との重量比 [(C)/(B)] が 1/8~3/1 であることを特徴とする請求項 8、10 および 11 のいずれかに記載のオレフィン系エラストマー架橋発泡体用エラストマー組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の技術分野】本発明は、オレフィン系エラストマー架橋発泡体およびその架橋発泡体用エラストマー組成物に関し、さらに詳しくは、柔軟な感触でしかも圧縮永久歪みが小さく、かつ引裂強度特性および耐熱性に優れたオレフィン系エラストマー架橋発泡体およびその架橋発泡体用エラストマー組成物に関する。

【0002】

【発明の技術的背景】従来より様々な発泡体が工業的に広く製造、販売されている。発泡体の代表的な例として、加硫ゴムおよび軟質オレフィン系プラスチックの発泡体が挙げられる。

【0003】しかしながら、従来の加硫ゴムは、柔軟性、弾性には優れているものの、これらの特性を得るために不可欠な加硫ないし架橋工程が複雑であり、コスト的にも高くなる。一方、軟質オレフィン系プラスチック、たとえばエチレン-酢酸ビニル共重合体 (EVA)、低密度ポリエチレン等の熱可塑性樹脂を発泡体成形に用いることが既に知られている。このような軟質オレフィン系プラスチックは、基本的に加硫ゴムに比べ耐熱性に劣るため、得られる発泡体の用途が大きく制限されたり、溶融時の張力が劣るため、脱泡し易く、発泡倍率が小さくなり、しかも脱泡による肌荒れが顕著に現れ

るという問題がある。また、EVAでは、酢酸ビニル含有量が多くなると引裂強度と接着性は向上するものの、耐摩耗性、表面硬さ、気泡の緻密さが低下するため、これらの物性等のバランスをとるのが難しく、しかも EVA 自身の比重が大きいため、必ずしも低比重の発泡体が得られないなどの問題がある。

【0004】したがって、高発泡倍率で脱泡による肌荒れが無く、柔軟な感触で、しかも圧縮永久歪みが小さく、かつ、引裂強度特性および耐熱性に優れたオレフィン系エラストマー架橋発泡体およびその架橋発泡体用エラストマー組成物の出現が望まれている。

【0005】

【発明の目的】本発明は、上記のような従来技術に伴う問題を解決しようとするものであって、高発泡倍率で脱泡による肌荒れが無く、柔軟な感触で、しかも圧縮永久歪みが小さく、かつ、引裂強度特性および耐熱性に優れたオレフィン系エラストマー架橋発泡体およびその架橋発泡体用エラストマー組成物を提供することを目的としている。

【0006】

【発明の概要】本発明に係るオレフィン系エラストマー架橋発泡体は、比重が 0. 05~0. 2 であり、発泡倍率が 8~15 倍であり、圧縮永久歪みが 30~60 % であり、引裂強度が 1. 5~2. 5 kg / cm であることを特徴としている。

【0007】また、本発明に係る他のオレフィン系エラストマー架橋発泡体は、比重が 0. 1~0. 2 であり、圧縮永久歪みが 20~60 % であり、引裂強度が 2. 0~4. 0 kg / cm であることを特徴としている。この架橋発泡体は、上記の、本発明に係るオレフィン系エラストマー架橋発泡体を、さらに圧縮成形することにより得られる二次圧縮架橋発泡体である。

【0008】本発明に係るオレフィン系エラストマー架橋発泡体としては、密度が 0. 88~0. 92 g / cm³ であり、メルトフローレート (ASTM D 1238, 190°C, 2.16 kg 荷重) が 0. 1~10 g / 10 分であるエチレン・ α -オレフィン共重合体 (A)、有機ペルオキシド (B)、架橋助剤 (C)、および発泡剤 (D) からなるオレフィン系エラストマー組成物を、熱処理して得られる架橋された発泡体が挙げられる。

【0009】前記エチレン・ α -オレフィン共重合体 (A) は、ゲルバーミエイションクロマトグラフィー (GPC) より求めた分子量分布 (M_w/M_n) が 2. 3~4. 0 の範囲にあることが好ましい。

【0010】本発明に係るオレフィン系エラストマー架橋発泡体のうち、前記エチレン・ α -オレフィン共重合体 (A) として、密度が 0. 88 g / cm³ 以上 0. 90 g / cm³ 未満であり、メルトフローレート (ASTM D 1238, 190°C, 2.16 kg 荷重) が 0. 1~50 g / 10 分であるエチレン・ α -オレフィン共重合体 (A1) 5~

95重量部と、密度が0.90～0.93g/cm³であり、メルトフローレート(ASTM D 1238, 190°C, 2.16kg荷重)が0.1～5.0g/10分であるエチレン・α-オレフィン共重合体(A2)5～95重量部【成分(A1)と(A2)との合計量は100重量部とする】とからなり、かつ、前記エチレン・α-オレフィン共重合体(A1)と(A2)とからなる混合物のメルトフローレート(ASTM D 1238, 190°C, 2.16kg荷重)が、0.5～1.0g/10分である組成物、または密度が0.88g/cm³以上0.91g/cm³未満であり、メルトフローレート(ASTM D 1238, 190°C, 2.16kg荷重)が0.1～5.0g/10分であるエチレン・α-オレフィン共重合体(A3)5～95重量部と、密度が0.91～0.93g/cm³であり、メルトフローレート(ASTM D 1238, 190°C, 2.16kg荷重)が0.1～5.0g/10分であるエチレン・α-オレフィン共重合体(A4)5～95重量部【成分(A3)と(A4)との合計量は100重量部とする】とからなり、かつ、前記エチレン・α-オレフィン共重合体(A3)と(A4)とからなる混合物のメルトフローレート(ASTM D 1238, 190°C, 2.16kg荷重)が、0.5～1.0g/10分である組成物を用いて得られた架橋発泡体が好ましい。

【0011】前記エチレン・α-オレフィン共重合体(A)、(A1)、(A2)、(A3)および(A4)を形成するα-オレフィンとしては、プロピレン、1-ブテン、1-ヘキセンおよび1-オクテンからなる群から選ばれた少なくとも1種のα-オレフィンであることが好ましい。

【0012】本発明で用いられる前記架橋助剤(C)としては、トリアリルイソシアヌレート(TAIC)またはトリアリルシアヌレート(TAC)が好ましい。また、本発明においては、前記架橋助剤(C)と有機ペルオキシド(B)との重量比[(C)/(B)]が1/8～3/1であることが好ましい。

【0013】前記発泡剤(D)としては、有機または無機系の熱分解型発泡剤が好ましく用いられる。本発明に係るオレフィン系エラストマー架橋発泡体用エラストマー組成物は、密度が0.88～0.92g/cm³であり、メルトフローレート(ASTM D 1238, 190°C, 2.16kg荷重)が0.1～1.0g/10分であるエチレン・α-オレフィン共重合体(A)、有機ペルオキシド(B)、架橋助剤(C)、および発泡剤(D)からなることを特徴としている。

【0014】前記エチレン・α-オレフィン共重合体(A)は、ゲルバーミエイションクロマトグラフィー(GPC)より求めた分子量分布(Mw/Mn)が2.3～4.0の範囲にあることが好ましい。

【0015】本発明に係るオレフィン系エラストマー架橋発泡体用エラストマー組成物としては、密度が0.88～0.92g/cm³であり、メルトフローレート(A

STM D 1238, 190°C, 2.16kg荷重)が0.1～1.0g/10分であるエチレン・α-オレフィン共重合体(A)、有機ペルオキシド(B)、架橋助剤(C)、および発泡剤(D)からなるエラストマー組成物であり、前記エチレン・α-オレフィン共重合体(A)が、密度が0.88g/cm³以上0.90g/cm³未満であり、メルトフローレート(STM D 1238, 190°C, 2.16kg荷重)が0.1～5.0g/10分であるエチレン・α-オレフィン共重合体(A1)5～95重量部と、密度が0.90～0.93g/cm³であり、メルトフローレート(STM D 1238, 190°C, 2.16kg荷重)が0.1～5.0g/10分であるエチレン・α-オレフィン共重合体(A2)5～95重量部【成分(A1)および(A2)の合計量は100重量部とする】とからなり、かつ、前記エチレン・α-オレフィン共重合体(A1)と(A2)とからなる混合物のメルトフローレート(STM D 1238, 190°C, 2.16kg荷重)が、0.5～1.0g/10分であるエチレン・α-オレフィン共重合体(A3)5～95重量部と、密度が0.91～0.92g/cm³であり、メルトフローレート(STM D 1238, 190°C, 2.16kg荷重)が0.1～1.0g/10分であるエチレン・α-オレフィン共重合体(A)、有機ペルオキシド(B)、架橋助剤(C)、および発泡剤(D)からなるエラストマー組成物であり、前記エチレン・α-オレフィン共重合体(A)が、密度が0.88g/cm³以上0.91g/cm³未満であり、メルトフローレート(STM D 1238, 190°C, 2.16kg荷重)が0.1～5.0g/10分であるエチレン・α-オレフィン共重合体(A4)5～95重量部【成分(A3)および(A4)の合計量は100重量部とする】とからなり、かつ、前記エチレン・α-オレフィン共重合体(A3)と(A4)とからなる混合物のメルトフローレート(STM D 1238, 190°C, 2.16kg荷重)が、0.5～1.0g/10分であるエラストマー組成物が好ましい。

【0016】本発明に係るオレフィン系エラストマー架橋発泡体用エラストマー組成物から、比重が0.05～0.2であり、発泡倍率が8～15倍であり、圧縮永久歪みが30～60%であり、引裂強度が1.5～2.5kg/cmである架橋発泡体を調製することができる。

【0017】

【発明の具体的な説明】以下、本発明に係るオレフィン系エラストマー架橋発泡体およびその架橋発泡体用エラストマー組成物について具体的に説明する。

【0018】架橋発泡体

本発明に係るオレフィン系エラストマー架橋発泡体は、比重(JISK 7112)が0.05～0.2であり、発泡倍率が8～15倍であり、圧縮永久歪み(JI

S K 6301) が30~60%であり、引裂強度(B S 5131-2, 6) が1.5~2.5 kg/cmである。このような物性を有する、本発明に係るオレフィン系エラストマー架橋発泡体は、適度の架橋構造を有し、柔軟な感触があり、高発泡倍率、低比重で、脱泡による肌荒れが無く、しかも、圧縮永久歪みが小さく、引裂強度特性、耐熱性に優れている。

【0019】また、本発明に係る他のオレフィン系エラストマー架橋発泡体は、比重が0.1~0.2であり、圧縮永久歪みが20~60%であり、引裂強度が2.0~4.0 kg/cmであることを特徴としている。この架橋発泡体は、上記の、本発明に係るオレフィン系エラストマー架橋発泡体を、さらに圧縮成形することにより得られる二次圧縮架橋発泡体である。

【0020】上記のような架橋発泡体および二次圧縮架橋発泡体は、本発明に係るオレフィン系エラストマー架橋発泡体用エラストマー組成物から形成されていることが好ましい。

【0021】本発明に係るオレフィン系エラストマー架橋発泡体用エラストマー組成物は、所定温度以上の熱により架橋発泡する未架橋未発泡の組成物であり、特定のエチレン・ α -オレフィン共重合体(A)、有機ペルオキシド(B)、架橋助剤(C)および発泡剤(D)からなる。

【0022】エチレン・ α -オレフィン共重合体(A)
本発明で用いられるエチレン・ α -オレフィン共重合体(A)は、エチレンと炭素原子数3~20の α -オレフィンとからなる非結晶性ないし低結晶性のランダム共重合体であり、密度(ASTM D 1505)が0.88~0.92 g/cm³であって、メルトフローレート(MFR; ASTM D 1238, 190°C、荷重2.16kg)が0.1~1.0 g/10分、好ましくは0.5~1.0 g/10分である軟質エチレン・ α -オレフィン共重合体が望ましい。

【0023】また、エチレン・ α -オレフィン共重合体(A)は、ゲルバーミエイションクロマトグラフィー(GPC)により求めた分子量分布(M_w/M_n)が2.3~4.0の範囲内にあることが好ましい。分子量分布(M_w/M_n)が上記範囲内にあるエチレン・ α -オレフィン共重合体(A)を用いると、圧縮永久歪み性に優れるエラストマー架橋発泡体を調製することができるエラストマー組成物が得られる。

【0024】上記の分子量分布(M_w/M_n)は、ミリポア社製GPC-150Cを用い、以下のようにして測定した。分離カラムは、TSK GNH HTであり、カラムサイズは直径7.2mm、長さ600mmであり、カラム温度は140°Cとし、移動相にはo-ジクロロベンゼン(和光純薬工業(株)製)および酸化防止剤としてBHT(武田薬品工業(株)製)0.025重量%を用い、1.0ml/分で移動させ、試料濃度は0.1重量%とし、試料注入量は500マイクロリットルとし、検

出器として示差屈折計を用いた。標準ポリスチレンは、分子量が $M_w < 1000$ および $M_w > 4 \times 10^6$ については東ソー(株)製を用い、 $1000 \leq M_w \leq 4 \times 10^6$ についてはブレッシャーケミカル社製を用いた。

【0025】エチレンと共重合させる α -オレフィンは、炭素原子数3~20の α -オレフィンであり、具体的には、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテン、1-ノネン、1-デセン、1-ウンデセン、1-ドデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン、1-ノナデセン、1-エイコセン、4-メチル-1-ペンテンなどが挙げられる。これらのうちでも、炭素原子数3~10の α -オレフィンが好ましく、特にプロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、1-オクテンが好ましい。これらの α -オレフィンは、単独で、あるいは2種以上組み合わせて用いられる。

【0026】エチレン・ α -オレフィン共重合体(A)は、エチレンから導かれる単位を85~98モル%の量で、炭素原子数3~20の α -オレフィンから導かれる単位を2~15モル%の量で含有していることが望ましい。

【0027】エチレン・ α -オレフィン共重合体(A)の組成は、通常10mmφの試料管中で約200mgのエチレン・ α -オレフィン共重合体を1mlのヘキサクロロブタジエンに均一に溶解させた試料の¹³C-NMRスペクトルを、測定温度120°C、測定周波数25.05MHz、スペクトル幅1500Hz、パルス繰返し時間4.2sec.、パルス幅6μsec.の条件下で測定して決定される。

【0028】また、エチレン・ α -オレフィン共重合体(A)は、これらの単位の他に、本発明の目的を損なわない範囲で、他の重合性モノマーから導かれる単位を含有していてもよい。

【0029】エチレン・ α -オレフィン共重合体(A)としては、具体的には、エチレン・プロピレンランダム共重合体、エチレン・1-ブテンランダム共重合体、エチレン・プロピレン・1-ブテンランダム共重合体、エチレン・プロピレン・エチリデンノルボルネンランダム共重合体、エチレン・1-ヘキセンランダム共重合体、エチレン・1-オクテンランダム共重合体などが挙げられる。これらの内でも、エチレン・プロピレンランダム共重合体、エチレン・1-ブテンランダム共重合体、エチレン・1-ヘキセンランダム共重合体、エチレン・1-オクテンランダム共重合体などが特に好ましく用いられる。これらの共重合体は、2種以上併用してもよい。

【0030】エチレンと α -オレフィンとの共重合体については、極限粘度[η] (135°C、デカリン中で測定)と、これと同一重量平均分子量(光散乱法による)であるエチレン含量70モル%の直鎖状エチレン・ α -オレフィン共重合体の極限粘度[η]_{blank}との比[g g⁻¹ = [η] / [η]_{blank}] (特公平3-14045号公

報)】が0.95を超える直鎖状のエチレン・ α -オレフィン共重合体を用いた場合には、発泡成形物の収縮率が小さい点で優れる。

【0031】一方、 $g\eta^*$ 値が0.2~0.95の長鎖分岐型エチレン・ α -オレフィン共重合体を用いた場合には、流動性が良く、メルトテンションが高いため、成形性に優れ、発泡倍率は高く、圧縮永久歪み性が優れる。

【0032】また、好ましいエチレン・ α -オレフィン共重合体(A)としては、下記のエチレン・ α -オレフィン共重合体(A1)と(A2)とからなり、かつ、エチレン・ α -オレフィン共重合体(A1)と(A2)とからなる混合物のメルトフローレート(ASTM D 1238, 190°C, 2.16kg荷重)が0.5~10g/10分である組成物、または下記のエチレン・ α -オレフィン共重合体(A3)と(A4)とからなり、かつ、エチレン・ α -オレフィン共重合体(A3)と(A4)とからなる混合物のメルトフローレート(ASTM D 1238, 190°C, 2.16kg荷重)が0.5~10g/10分である組成物が挙げられる。

【0033】上記のエチレン・ α -オレフィン共重合体(A1)と(A2)とからなる混合物、およびエチレン・ α -オレフィン共重合体(A3)と(A4)とからなる混合物としては、ゲルバーミエイションクロマトグラフィー(GPC)により求めた分子量分布(M_w/M_n)が2.3~4.0の範囲内にあることが好ましい。分子量分布(M_w/M_n)が上記範囲内にあるエチレン・ α -オレフィン共重合体(A1)と(A2)との混合物、または分子量分布(M_w/M_n)が上記範囲内にあるエチレン・ α -オレフィン共重合体(A3)と(A4)との混合物を用いると、圧縮永久歪み性に優れるエラストマー架橋発泡体を調製することができるエラストマー組成物が得られる。

【0034】上記エチレン・ α -オレフィン共重合体(A1)は、エチレンと炭素原子数3~20の α -オレフィンとからなる非結晶性ないし低結晶性のランダム共重合体であり、密度(ASTM D 1505)が好ましくは0.88g/cm³以上0.90g/cm³未満であって、メルトフローレート(MFR; ASTM D 1238, 190°C, 荷重2.16kg)が0.1~50g/10分、好ましくは0.5~20g/10分である軟質エチレン・ α -オレフィン共重合体が望ましい。

【0035】また、エチレン・ α -オレフィン共重合体(A1)は、エチレンから導かれる単位を85~93モル%の量で、炭素原子数3~20の α -オレフィンから導かれる単位を7~15モル%の量で含有していることが望ましい。

【0036】エチレン・ α -オレフィン共重合体(A1)は、X線回折法により測定される結晶化度が通常40%以下、好ましくは10~30%である。上記のよう

なエチレン・ α -オレフィン共重合体(A1)は、バナジウム系触媒、チタン系触媒またはメタロセン系触媒などを用いる従来公知の方法により製造することができる。

【0037】上記エチレン・ α -オレフィン共重合体(A2)は、エチレンと炭素原子数3~20の α -オレフィンとからなる非結晶性ないし低結晶性のランダム共重合体であり、密度(ASTM D 1505)が0.90~0.93g/cm³、好ましくは0.91~0.92g/cm³であって、メルトフローレート(MFR; ASTM D 1238, 190°C, 荷重2.16kg)が0.1~50g/10分、好ましくは0.5~20g/10分である軟質エチレン・ α -オレフィン共重合体が望ましい。

【0038】また、エチレン・ α -オレフィン共重合体(A2)は、エチレンから導かれる単位を93~98モル%の量で、炭素原子数3~20の α -オレフィンから導かれる単位を2~7モル%の量で含有していることが望ましい。

【0039】上記のようなエチレン・ α -オレフィン共重合体(A2)は、チーグラー系触媒またはメタロセン系触媒などを用いる従来公知の方法により製造することができる。

【0040】エチレン・ α -オレフィン共重合体(A1)は、5~95重量部、好ましくは50~90重量部の割合で用いられ、エチレン・ α -オレフィン共重合体(A2)は、5~95重量部、好ましくは10~50重量部の割合で用いられる。ただし、成分(A1)と(A2)との合計量は100重量部とする。

【0041】エチレン・ α -オレフィン共重合体(A1)または(A2)のいずれか一方に $g\eta^*$ 値が0.2~0.95の範囲内にある長鎖分岐型エチレン・ α -オレフィン共重合体を用いると、発泡倍率が高くなり、圧縮永久歪み性に優れるエラストマー架橋発泡体を調製することができるエラストマー組成物が得られる。

【0042】ここで、 $g\eta^*$ 値は、特公平3-14045号公報に記載された方法で求めることができる。 $g\eta^*$ 値が0.95を超える、1.0以下のエチレン・ α -オレフィン共重合体は直鎖状であり、特に0.2~0.95の範囲内にある場合は、比較的長鎖の分岐を有するエチレン・ α -オレフィン共重合体となる。

【0043】上記エチレン・ α -オレフィン共重合体(A3)は、エチレンと炭素原子数3~20の α -オレフィンとからなる非結晶性ないし低結晶性のランダム共重合体であり、密度(ASTM D 1505)が好ましくは0.88g/cm³以上0.91g/cm³未満であって、メルトフローレート(MFR; ASTM D 1238, 190°C, 荷重2.16kg)が0.1~50g/10分、好ましくは0.5~20g/10分である軟質エチレン・ α -オレフィン共重合体が望ましい。

【0044】また、エチレン・ α -オレフィン共重合体

(A 3) は、エチレンから導かれる単位を 8.5 ~ 9.3 モル% の量で、炭素原子数 3 ~ 20 の α -オレフィンから導かれる単位を 7 ~ 15 モル% の量で含有していることが望ましい。

【0045】エチレン・ α -オレフィン共重合体 (A 3) は、X線回折法により測定される結晶化度が通常 4.0% 以下、好ましくは 1.0 ~ 3.0% である。上記のようなエチレン・ α -オレフィン共重合体 (A 3) は、バナジウム系触媒、チタン系触媒またはメタロセン系触媒などを用いる従来公知の方法により製造することができる。

【0046】上記エチレン・ α -オレフィン共重合体 (A 4) は、エチレンと炭素原子数 3 ~ 20 の α -オレフィンとからなる非結晶性ないし低結晶性のランダム共重合体であり、密度 (ASTM D 1505) が 0.91 ~ 0.93 g/cm³ であり、好ましくは 0.91 ~ 0.92 g/cm³ であって、メルトフローレート (MFR; ASTM D 1238, 190°C, 荷重 2.16 kg) が 0.1 ~ 5.0 g/10 分、好ましくは 0.5 ~ 2.0 g/10 分である軟質エチレン・ α -オレフィン共重合体が望ましい。

【0047】また、エチレン・ α -オレフィン共重合体 (A 4) は、エチレンから導かれる単位を 9.3 ~ 9.8 モル% の量で、炭素原子数 3 ~ 20 の α -オレフィンから導かれる単位を 2 ~ 7 モル% の量で含有していることが望ましい。

【0048】上記のようなエチレン・ α -オレフィン共重合体 (A 4) は、チーグラー系触媒またはメタロセン系触媒などを用いる従来公知の方法により製造することができる。

【0049】エチレン・ α -オレフィン共重合体 (A 3) は、5 ~ 9.5 重量部、好ましくは 5.0 ~ 9.0 重量部の割合で用いられ、エチレン・ α -オレフィン共重合体 (A 4) は、5 ~ 9.5 重量部、好ましくは 1.0 ~ 5.0 重量部の割合で用いられる。ただし、成分 (A 3) と (A 4) との合計量は 100 重量部とする。

【0050】エチレン・ α -オレフィン共重合体 (A 3) または (A 4) のいずれか一方に $g\eta^*$ 値が 0.2 ~ 0.95 の範囲内にある長鎖分岐型エチレン・ α -オレフィン共重合体を用いると、発泡倍率が高くなり、圧縮永久歪み性に優れるエラストマーア架橋発泡体を調製することができるエラストマー組成物が得られる。

【0051】有機ペルオキシド (B)

本発明で架橋剤として用いられる有機ペルオキシド (B) としては、具体的には、ジクミルペルオキシド、ジ-t-ブチルペルオキシド、2,5-ジメチル-2,5-ジ-(t-ブチルペルオキシ)ヘキサン、2,5-ジメチル-2,5-ジ-(t-ブチルペルオキシ)ヘキシン-3、1,3-ビス(t-ブチルペルオキシソプロピル)ベンゼン、1,1-ビス(t-ブチルペルオキシ)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、n-ブチル-4,4-ビス(t-ブチルペルオキシ)バレレー

ト、ベンゾイルペルオキシド、p-クロロベンゾイルペルオキシド、2,4-ジクロロベンゾイルペルオキシド、t-ブチルペルオキシベンゾエート、t-ブチルペルベンゾエート、t-ブチルペルオキシイソプロピルカーボネート、ジアセチルペルオキシド、ラウロイルペルオキシド、t-ブチルクミルペルオキシドなどが挙げられる。

【0052】本発明においては、有機ペルオキシド (B) は、エチレン・ α -オレフィン共重合体 (A) 1.00 重量部に対して、通常 0.1 ~ 1.5 重量部、好ましくは 0.2 ~ 1.0 重量部の割合で用いられる。有機ペルオキシド (B) を架橋助剤 (C) とともに、上記のような割合で用いると、適度な架橋構造を有する架橋発泡体を得ることができる。

【0053】架橋助剤 (C)

本発明で用いられる架橋助剤 (C) としては、具体的には、硫黄、p-キノンジオキシム、p,p'-ジベンゾイルキノンジオキシム、N-メチル-N-4-ジニトロソアニリン、ニトロソベンゼン、ジフェニルグアニジン、トリメチロールプロパン-N,N'-m-フェニレンジマレイミドのようなペルオキシ架橋用助剤；あるいはジビニルベンゼン、トリアリルシアヌレート (TAC)、トリアリルイソシアヌレート (TAIC)、エチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、ボリエチレングリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、アリルメタクリレート等の多官能性メタクリレートモノマー、ビニルブチラート、ビニルステアレートのような多官能性ビニルモノマーなどが挙げられる。中でも、トリアリルシアヌレート (TAC)、トリアリルイソシアヌレート (TAIC) が好ましい。

【0054】本発明においては、上記のような架橋助剤 (C) は、架橋助剤 (C) と有機ペルオキシド (B) との重量比 [(C)/(B)] が 1/10 ~ 5/1、好ましくは 1/8 ~ 3/1、さらに好ましくは 1/5 ~ 2/1 になる量で用いることが望ましい。

【0055】発泡剤 (D)

本発明で用いられる発泡剤 (D) としては、具体的には、アゾジカルボンアミド (ADCA)、N,N'-ジニトロソペンタメチレンテトラミン、4,4'-オキシビス(ベンゼンスルホニルヒドラジド)、ジフェニルスルホン-3,3'-ジスルホニルヒドラジド、p-トルエンスルホニルセミカルバジド、トリヒドラジントリアジンなどの有機系熱分解型発泡剤、炭酸水素ナトリウム、炭酸ナトリウム、炭酸水素アンモニウム、炭酸アンモニウムなどの無機系熱分解型発泡剤が挙げられる。中でも、アゾジカルボンアミド (ADCA)、炭酸水素ナトリウムが特に好ましい。

【0056】本発明においては、発泡剤 (D) は、エチレン・ α -オレフィン共重合体 (A) 1.00 重量部に対して、通常 3 ~ 20 重量部、好ましくは 5 ~ 15 重量部

の割合で用いられる。上記のような割合で発泡剤（D）を用いると、発泡倍率と独立気泡度の高い発泡成形体を得ることができる。発泡剤（D）の使用量は、架橋発泡体の発泡倍率を考慮して決定される。

【0057】エラストマー組成物の調製

本発明に係るオレフィン系エラストマー架橋発泡体用エラストマー組成物は、未架橋かつ未発泡状態の組成物であり、溶融状態であってもよいし、また、冷却固化したペレットまたはシートであってもよい。

【0058】本発明に係る組成物のペレットは、たとえば上記のようなエチレン・ α -オレフィン共重合体

（A）、有機ペルオキシド（B）、架橋助剤（C）および発泡剤（D）を上述した割合でヘンシェルミキサー等で混合し、パンパリーミキサー、押出機等の混練機で発泡剤（D）および有機ペルオキシド（B）が分解しない温度にて溶融可塑化し、均一に混合分散させて造粒機により調製することができる。

【0059】この組成物中に、上記諸成分の他に、必要に応じて、フライヤー、耐熱安定剤、耐候安定剤、難燃剤、塩酸吸収剤、顔料などの各種添加剤を、本発明の目的を損なわない範囲で配合することができる。

【0060】また、本発明に係る組成物のシートは、たとえば上記のようにして得られた組成物のペレットを押出機あるいはカレンダー成形機を用いて調製することができる。あるいは組成物の諸成分をブラベンダーなどで混練した後、カレンダーロールでシート状に成形する方法、プレス成形機でシート化する方法、または押出機を用いて混練した後Tダイまたは環状ダイを通してシート化する方法などにより、未架橋かつ未発泡状態の発泡性シートを調製することができる。

【0061】オレフィン系エラストマー架橋発泡体の調製

本発明に係るオレフィン系エラストマー架橋発泡体は、たとえば以下のような方法により調製することができる。

【0062】上記のようにして得られた未架橋かつ未発泡状態の組成物のシートを、160～175℃の温度に保持された加圧成形用金型に所定量供給し、次いで、加圧溶融して架橋反応と発泡剤（D）の分解を行なった後、加圧成形用金型を開放して組成物を発泡させることにより、架橋発泡体を得ることができる。上記加圧成形用金型内の加圧架橋発泡成形条件としては、金型温度は、発泡剤（D）の分解温度以上であることが必要であり、また上記組成物の溶融温度以上で、かつ、発泡時に溶融粘度が高くなるような温度、すなわち165～175℃が好ましい。

【0063】上記加圧成形用金型は、そのキャビティ内の形状は特に制限はされないが、通常平板が得られるような形状を有している金型が用いられる。この加圧成形用金型は、溶融樹脂が外部に漏れないように完全にシ-

ルできる構造になっていることが必要である。溶融樹脂が外部に漏出しない構造になっている型枠を用いてもよく、このような型枠としては、内面にテーパーが付いている型枠が樹脂の離型容易性の面から好ましい。

【0064】上記加圧溶融時における加圧力は、通常50kg/cm²以上、好ましくは100～200kg/cm²である。加圧、加熱時間は、加圧成形用金型内に供給される組成物量により変わるが、組成物が溶融して165～175℃に達してから架橋反応と発泡剤（D）の分解が行なわれる時間が必要である。上記架橋反応と発泡剤（D）の分解に必要な時間は、温度によっても異なるが少なくとも10分以上は必要である。

【0065】上記架橋反応と発泡剤（D）の分解が終了した後、加圧成形用金型を開放すると発泡が生じて架橋発泡体が得られる。上記加圧成形用金型に供給される未架橋かつ未発泡状態の組成物として、上記冷却固化したペレットまたはシートを用いるオレフィン系エラストマー架橋発泡体の製造方法では、未架橋の発泡性組成物をペレットやシートの形状としておくため、保存安定性に優れ、時間や場所に制約されることがないというメリットがある。

【0066】これに対して、上記加圧成形用金型に供給される未架橋の発泡性組成物として、上記溶融状態の組成物を用いる架橋発泡体の製造方法では、ペレット、シートを再加熱して溶融するというような工程を経る必要がないので、架橋発泡体をより短時間で得ることが可能となる。

【0067】次に、上記のようにして得られた暖かい架橋発泡体を、直ちに冷却賦形用金型に移し、加圧して賦形と冷却を行なって、架橋発泡成形体を得る。上記架橋発泡体は、架橋しているため粘着性は少ないが、冷却賦形用金型で賦形を行なうためには、粘着し難い、離型性の良いプレート等に架橋発泡体（ホットな状態の発泡体）を載せて冷却賦形用金型に速やかに移す必要がある。

【0068】上記冷却賦形用金型は、その内部に水等を導通させる冷却用パイプが埋設されている。本発明では、冷却賦形用金型の構成は特に限定されないが、通常、上金型と下金型とからなる冷却賦形用金型が用いられる。

【0069】上記加圧は、架橋発泡体に形状賦与した後は、過度に圧力を加える必要はなく、冷却に伴う発泡体の収縮に応じて追従して加圧することが好ましい。二次圧縮架橋発泡体を得るためにには、上記のようにして得られた架橋発泡体を、賦形用金型の形状および圧縮比を考慮して切削し、この切削した架橋発泡体を、150～175℃、好ましくは155～165℃の温度に保持された賦形用金型に移し、加圧し賦形を行なう。

【0070】このときの加圧力は、通常50kg/cm²以上、好ましくは100～200kg/cm²であ

る。加圧、加熱時間は賦形する金型の形状や温度によって異なるが、通常は7分以上は必要である。

【0071】上記加熱終了後、発泡体がキャビティ内に入っている状態で直ちに賦形用金型を冷却し、二次圧縮架橋発泡体を得る。このようにして得られる二次圧縮架橋発泡体としては、比重が0.1～0.2であり、圧縮永久歪みが20～60%であり、引裂強度が2.0～4.0 kg/cmである二次圧縮架橋発泡体が好ましい。

【0072】

【発明の効果】本発明に係るオレフィン系エラストマー架橋発泡体は、高発泡倍率で脱泡による肌荒れが無く、柔軟な感触で、しかも圧縮永久歪みが小さく、かつ、引裂強度特性および耐熱性に優れている。

【0073】また、二次圧縮架橋発泡体である、本発明に係る他のオレフィン系エラストマー架橋発泡体も、脱泡による肌荒れが無く、柔軟な感触で、しかも圧縮永久歪みが小さく、かつ、引裂強度特性および耐熱性に優れている。

【0074】本発明に係るオレフィン系エラストマー架橋発泡体用エラストマー組成物は、上記のような効果を有する、本発明に係るオレフィン系エラストマー架橋発泡体（二次圧縮架橋発泡体も含む）を提供することができる。

【0075】本発明に係るオレフィン系エラストマー架橋発泡体（二次圧縮架橋発泡体も含む）は、たとえばウェザーストリップ、サイドシールド等の自動車部品、靴底、サンダル等の履物、電線被覆、スポーツ用具、グリップ、ガスケット、土木資材、レジャー用品などの用途に好適である。

【0076】

【実施例】以下、本発明を実施例により説明するが、本発明は、これら実施例により何ら限定されるものではない。

【0077】なお、実施例および比較例で得られた発泡体について、発泡倍率、圧縮永久歪み、および引裂強度を下記の方法に従って測定し、また、柔軟な感触および発泡の均一性は、下記の方法に従って評価した。

（1）発泡倍率

未発泡品の密度980 kg/m³として発泡体の見かけ密度で除した値を発泡倍率とした。

（2）圧縮永久歪み

JIS K 6301に従って、50°C×6Hr、圧縮量50%の条件で圧縮永久歪み試験を行ない、圧縮永久歪みを求めた。

（3）引裂強度

BS 5131-2.6に従って、引張速度10 mm/minの条件で引裂強度試験を行ない、引裂強度を求めた。

（4）柔軟な感触

発泡体表面に手で触れてその感触により、発泡体の柔軟

な感触を次の5段階による評価を行なった。

【0078】<5段階評価>

5：表面が平らで柔軟な感触

4：表面がややざらつくが、柔軟な感触

3：評点2と4の中間

2：表面がざらつき、やや硬い感触

1：表面が荒れ、樹脂ライクな硬い感触

（5）発泡の均一性

発泡の均一性は、発泡体の切断面の状態を肉眼で観察し、その状態により、次の4段階で評価した。

【0079】<4段階評価>

◎：泡の大きさと形が共に極めて均一

○：泡の大きさと形が共に均一

△：泡の大きさと形が共にやや不均一

×：泡の大きさと形が共にばらつきが大きい

【0080】

【製造例1】[長鎖分岐型エチレン・1-ブテン共重合体の調製]

（触媒溶液の調製）充分に窒素置換したガラス製フラスコにrac-ジメチルシリレン-ビス{1-(2-メチル-4-フェニルインデニル)}ジルコニウムジクロリドを0.63 mg入れ、さらにメチルアミノキサンのトルエン溶液(A1; 0.13ミリモル/リットル)1.57 ml、およびトルエン2.43 mlを添加することにより触媒溶液を得た。

【0081】（重合）充分に窒素置換した内容積2リットルのステンレス製オートクレーブにヘキサン912mlおよび1-ブテン86mlを挿入し、系内の温度を60°Cに昇温した。引き続き、トリイソブチルアルミニウム0.9ミリモルおよび上記の調製した触媒溶液2.0ml(Zrとして0.0005ミリモル)をエチレンで圧入することにより重合を開始した。その後、エチレンのみを連続的に供給することにより全圧を24.0 kg/cm²-Gに保ち、150°Cで30分間重合を行なった。

【0082】少量のエタノールを系内にバージして重合を停止させた後、未反応のエチレンをバージした。得られたポリマーを大過剰のメタノール中に投入することによりポリマーを析出させた。このポリマーを濾過により回収し、減圧下で一晩乾燥し、長鎖分岐型のエチレン・1-ブテン共重合体を得た。

【0083】このようにして得られた共重合体は、エチレン含量が89モル%、1-ブテン含量が11モル%であり、密度が0.89 g/cm³であり、メルトフローレート(ASTM D 1238, 190°C、荷重2.16kg)が3.6 g/10分であり、X線回折法により測定した結晶化度が18%であり、GPCにより求めた分子量分布(Mw/Mn)が1.9であり、g^{*}値が0.89であり、下記の方法で測定した溶融張力が1.2 gであった。

【0084】溶融張力の測定方法

エチレン・1-ブテン共重合体ペレットを190°Cで溶融

し、ノズル ($L = 8 \text{ mm}$, $D = 2.095 \text{ mm}$) から押し出されたストランドを引っ張った時の溶融張力を測定した。

【0085】

【製造例2】[直鎖状エチレン・1-ブテン共重合体の調製] 製造例1で使用したrac-ジメチルシリレン-ビス{1-(2-メチル-4-フェニルインデニル)} ジルコニウムジクロリドの代わりに、ビス(1,3-ジメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリドを用いた以外は、製造例1と同様にして触媒溶液を調製した。

【0086】製造例1において、この触媒溶液を用い、1-ブテンの添加量を175mlとし、水素を毎時8.0m³/Gの条件でエチレンと1-ブテンとを共重合させた以外は、製造例1と同様にして、直鎖状エチレン・1-ブテン共重合体を調製した。

【0087】得られた共重合体は、エチレン含量が91モル%であり、1-ブテン含量が9モル%であり、密度が0.89g/cm³であり、メルトフローレート(ASTM D 1238, 190°C, 荷重2.16kg)が3.6g/10分であり、X線回折法により測定した結晶化度が20%であり、GPCにより求めた分子量分布(M_w/M_n)が2.1であり、 $g\eta^*$ 値が1.00であり、溶融張力が0.5gであった。

【0088】

【実施例1】製造例2で得られた、エチレン含量が91モル%、密度(ASTM D 1505)が0.89g/cm³、MFR(ASTM D 1238, 190°C, 2.16kg荷重)が3.6g/10分、 M_w/M_n が2.1、 $g\eta^*$ 値が1.00である直鎖状エチレン・1-ブテン共重合体(A-1)100重量部、ジクミルペルオキシド(DCP)0.5重量部、トリアリルイソシアヌレート(TAIC)【商品名M-60(TAIC含有量60%)】、日本化成(株)製]0.35重量部(TAIC含有量として)、アゾジカルボンアミド7重量部、およびタルク10重量部からなる混合物を、ロールにより、ロール表面温度100°Cで10分間混練した後、シート状に成形した。

【0089】次いで、得られたシートをプレス金型に充填し、150kg/cm²、160°C、12分の条件で加圧、加熱し、発泡体(厚み=24.5mm、縦=150mm、横=200mm)を得た。

【0090】得られた発泡体について、発泡倍率、圧縮永久歪み、および引張強度を上記方法に従って測定し、また、柔軟な感触および発泡の均一性は、上記方法に従って評価した。その結果を第1表に示す。

【0091】

【実施例2】実施例1において、実施例1で用いた直鎖状エチレン・1-ブテン共重合体(A-1)100重量部の代わりに、直鎖状エチレン・1-ブテン共重合体(A-

1) 50重量部と、エチレン含量が95モル%であり、密度(ASTM D 1505)が0.91g/cm³、MFR(ASTM D 1238, 190°C, 2.16kg荷重)が4.0g/10分、 M_w/M_n が2.0であり、 $g\eta^*$ 値が1.00である直鎖状エチレン・1-ヘキセン共重合体(A-2)50重量部を用いた以外は、実施例1と同様に行なった。結果を第1表に示す。

【0092】

【実施例3】実施例1で用いたジクミルペルオキシド(DCP)およびトリアリルイソシアヌレート(TAIC)の配合量をそれぞれ0.8重量部、0.1重量部(TAIC含有量として)に変更した以外は、実施例1と同様に行なった。結果を第1表に示す。

【0093】

【実施例4】実施例1で用いたジクミルペルオキシド(DCP)およびトリアリルイソシアヌレート(TAIC)の配合量をそれぞれ0.2重量部、0.6重量部(TAIC含有量として)に変更した以外は、実施例1と同様に行なった。結果を第1表に示す。

【0094】

【実施例5】実施例1において、実施例1で用いたアゾジカルボンアミドの代わりに、炭酸水素ナトリウム10重量部を用いた以外は、実施例1と同様に行なった。結果を第1表に示す。

【0095】

【実施例6】実施例1において、実施例1で用いた直鎖状エチレン・1-ブテン共重合体(A-1)の代わりに、製造例1で得られた、エチレン含量が89モル%、密度(ASTM D 1505)が0.89g/cm³、MFR(ASTM D 1238, 190°C, 2.16kg荷重)が3.6g/10分、 M_w/M_n が1.9、 $g\eta^*$ 値が0.89である長鎖分岐型エチレン・1-ブテン共重合体(A-3)を用いた以外は、実施例1と同様に行なった。結果を第1表に示す。

【0096】

【比較例1】実施例1において、実施例1で用いたトリアリルイソシアヌレート(TAIC)を使用しなかった以外は、実施例1と同様に行なった。結果を第1表に示す。

【0097】

【比較例2】実施例1において、実施例1で用いた直鎖状エチレン・1-ブテン共重合体(A-1)の代わりに、酢酸ビニル含量が19重量%、密度(ASTM D 1505)が0.94g/cm³、MFR(ASTM D 1238, 190°C, 2.16kg荷重)が2.5g/10分であるエチレン・酢酸ビニル共重合体を用いた以外は、実施例1と同様に行なった。結果を第1表に示す。

【0098】

【表1】

第1表

	実験例						比較例
	1	2	3	4	5	6	
オレフィン系エラストマー組成物の組成							
重合部							
エチレン・α-オレフィン共重合体	100	50	100	100	-	-	100
高鎖状エチレン・1-ブテン共重合体(A-1)	-	50	-	-	-	-	-
高鎖状エチレン・1-ヘキセン共重合体(A-2)	-	-	-	-	-	-	-
長鎖分岐型エチレン・1-ブテン共重合体(A-3)	-	-	-	-	-	-	100
エチレン・酢酸ビニル共重合体	-	-	-	-	-	-	-
架橋剤							
DCP	0.5	0.5	0.8	0.2	0.5	0.5	0.5
架橋助剤	0.35	0.35	0.1	0.6	0.35	0.35	0
TAC							
発泡剤							
アソジカルボンアミド	7	7	7	-	-	7	7
炭酸水素ナトリウム	-	-	-	10	-	-	-
フライ							
タリク	10	10	10	10	10	10	10
結果							
比強	0.095	0.080	0.077	0.085	0.101	0.079	0.817
発泡倍率 [倍]	10.3	12.2	12.8	11.5	9.8	12.5	7.2
圧縮水久歪み [%]	52	57	58	54	55	50	80
引張強度 [kg/cm ²]	1.9	1.8	2.0	1.7	1.7	1.9	1.7
柔軟	5	4	4	5	5	5	2
発泡の均一性	○	○	○	○	○	○	○

【0099】

【実施例7～12】実施例1～6で得られた架橋発泡体を、賦形用金型の形状および圧縮比を考慮して切削し、この切削した架橋発泡体を、160℃の温度に保持された賦形用金型に移し、圧縮比1.7、加圧力150kg/cm²の条件で10分間加圧し賦形を行なった。

【0100】上記加熱終了後、発泡体がキャビティ内に入っている状態で直ちに賦形用金型を冷却し、二次圧縮架橋発泡体を得た。得られた発泡体の物性を第2表に示す。

【0101】

【実施例13】実施例7において、実施例1で得られた架橋発泡体を用い、圧縮比2.0の条件で加圧した以外は、実施例7と同様にして、二次圧縮架橋発泡体を得た。得られた発泡体の物性を第2表に示す。

【0102】

【比較例3】実施例7において、実施例1で得られた架橋発泡体の代わりに、比較例2で得られた架橋発泡体を用いた以外は、実施例7と同様にして、二次圧縮架橋発泡体を得た。得られた発泡体の物性を第2表に示す。

【0103】

【表2】

第2表

	実施例						比較例 3
	7	8	9	10	11	12	
再圧縮前の発泡体 実施例1 の発泡体	実施例2 の発泡体	実施例3 の発泡体	実施例4 の発泡体	実施例5 の発泡体	実施例6 の発泡体	実施例7 の発泡体	
圧縮比	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7
再圧縮後の発泡体の物性 比重	0.15	0.13	0.13	0.14	0.16	0.13	0.19
[±縮永久歪み [%]	38	42	44	42	43	36	27
引裂強度 [kg/cm]	2.5	2.7	2.6	2.2	2.3	2.5	3.1

【0104】

【実施例14】実施例1において、実施例1で用いた直鎖状エチレン・1-ブテン共重合体(A-1)100重量部の代わりに、エチレン含量が89モル%であり、密度(ASTMD 1505)が0.89g/cm³、MFR(ASTM D 1238, 190°C、2.16kg荷重)が1.8g/10分、Mw/Mnが2.5、gη*値が1.00である直鎖状エチレン・1-ブテン共重合体(A-4)100重量部を用い、かつタルクを用いなかった以外は、実施例1と同様にして、発泡体を得た。

【0105】次いで、この発泡体を用い、実施例7と同じにして、二次圧縮架橋発泡体を得た。得られた発泡体の物性を第3表に示す。

【0106】

【実施例15】実施例14において、直鎖状エチレン・1-ブテン共重合体(A-4)100重量部の代わりに、直鎖状エチレン・1-ブテン共重合体(A-4)70重量部と、エチレン含量が94モル%、密度(ASTM D 1505)が0.91g/cm³、MFR(ASTM D 1238, 190°C、2.16kg荷重)が1.5g/10分、Mw/Mnが2.1、gη*値が1.00である直鎖状エチレン・1-ヘキセン共重合体(A-5)30重量部を用い、かつタルクを用いなかった以外は、実施例14と同様にして、発泡体を得た。

【0107】次いで、この発泡体を用い、実施例7と同じにして、二次圧縮架橋発泡体を得た。得られた発泡体の物性を第3表に示す。

【0108】

【表3】

第3表

	実施例	
	14	15
オレフィン系エラストマー組成物の組成 [重畠部]		
エチレン・α-オレフィン共重合体		
直鎖状エチレン・1-ブテン共重合体 (A-4)	100	70
直鎖状エチレン・1-ヘキセン共重合体 (A-5)	—	30
架橋剤		
DCP	0.5	0.5
架橋助剤		
TAIC	0.35	0.35
発泡剤		
アソジカルボンアミド	7	7
圧縮比	1.7	1.7
再圧縮後の発泡体の物性		
比重	0.14	0.13
圧縮永久歪み [%]	36	37
引裂強度 [kg/cm]	2.6	2.9

フロントページの続き

(72)発明者	ユー チョングースン 大韓民国 ブサン サハーグ ハダン-1 ードング ガラク エーピーティー. 203 -804	Fターム(参考) 4F070 AA12 AA13 AB09 AB11 AB12 AB16 AB21 AB24 AC16 AC45 AC48 AC56 AE08 AE12 GA05 GA06
(72)発明者	ユーン ジェオングーシク 大韓民国 ブサン ブサンジン-ク ダン カム-3-ドング 791 ククジエーパク ヤング エーピーティー. 7-804	4F074 AA17 AA24 AA26 AB01 AB02 AB05 AC36 AG01 BA03 BA13 BB02 BB28 CA23 CC03X CC03Y CC04X CC04Y CC06Y DA02 DA08 DA35 DA36 DA45 DA48 DA59
(72)発明者	チョイ キュングーマン 大韓民国 ブサン ブサンジン-ク ダン カム-3-ドング 791 ククジエーパク ヤング エーピーティー. 9-1508	4J002 BB05W BB05X BB15W BB15X CH053 DA047 DE228 DF008 EA047 EH077 EK036 EK046 EK056 EK066 EK086 EQ018 ER027 ES007 ES008 ES017 EU027 EU187 EU188 EU197 EV268 FD146 FD153 FD157 FD328 GC00 GL00 GM00 GN00 GQ01
(72)発明者	リー クオン-イク 大韓民国 ブサン ブサンジン-ク ダン カムードング 516 ダンカムジュゴング エーピーティー. 317-404	4J100 AA02P AA03Q AA04Q AA07Q AA15Q AA16Q AA17Q AA19Q AA21Q CA03 CA04 DA04 DA09 DA13 DA14 DA15 DA43 JA28 JA44 JA57 JA67